

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

Mg oxide is active material

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07235293 A**(43) Date of publication of application: **05.09.95**

(51) Int. Cl.

H01M 4/02
H01M 4/48
H01M 4/58
H01M 10/40

(21) Application number: **06026745**(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**(22) Date of filing: **24.02.94**(72) Inventor: **MIYASAKA TSUTOMU****(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a nonaqueous electrolyte lithium-ion secondary battery with high discharge working voltage, high discharge capacity, high charge/ discharge performance, and high safety.

CONSTITUTION: In a nonaqueous electrolyte secondary battery comprising a positive active material, a negative active material, a nonaqueous electrolyte containing a lithium salt, at least one kind of the negative active materials is a semimetal in the IV-B and V-B groups of the periodic table, capable of inserting/releasing lithium or an

oxide of In, Zn, or Mg. The positive active material is a composite oxide whose main component is cobalt and containing at least one metal selected from the IV-A and IV-B groups of the periodic table or a lithium-containing manganese oxide having spinel structure.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-235293

(43) 公開日 平成7年(1995)9月5日

(51) Int.Cl. ^a	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/02		C		
4/48				
4/58				
10/40		Z		

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平6-26745	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成6年(1994)2月24日	(72) 発明者	宮坂 カ 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【目的】 放電作動電圧が高く、放電容量の大きい、良好な充放電サイクル性能を有する安全性の高い非水電解質リチウムイオン二次電池を提供する。

【構成】 正極活物質、負極活物質、リチウム塩を含む非水電解質から成る非水二次電池において、該負極活物質の少なくとも1種は、リチウムを挿入、放出する周期律表Ⅴ-B、Ⅵ-B族半金属またはⅠn, Ⅱn, Ⅲgから選ばれる酸化物であり、該正極活物質がコバルトを主体とし、周期率表Ⅴ-A族とⅤ-B族から選ばれる1種以上の金属を含む複合酸化物もしくは、スピネル型構造をもつリチウム含有マンガン酸化物であることを特徴とする非水電解質二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質、負極活物質、リチウム塩を含む非水電解質から成る非水二次電池において、該負極活物質の少なくとも1種は、リチウムを挿入、放出する周期率表Ⅴ-B、Ⅵ-B族半金属またはIn, Zn, Mgから選ばれ酸化物であり、該正極活物質がコバルトを主体とし、周期率表Ⅴ-A族とⅤ-B族から選ばれる1種以上の金属を含む複合酸化物であることを特徴とする非水電解質二次電池

【請求項2】 正極活物質、負極活物質とリチウム塩を含む非水電解質からなる二次電池において、該負極活物質が、負極活物質前駆体にリチウムイオンを挿入することによって基本構造が変化して形成される、周期率表Ⅴ-B、Ⅵ-B族から選ばれる一種以上の元素から成る酸化物を主成分とし、該正極活物質がスピネル型構造を持つ化学量論的もしくは非化学量論的組成から成るリチウム含有マンガン酸化物から成ることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項3】 正極活物質が $LiCo_xMyO_z$ (Mは周期率表ⅤA族とⅤB族から選ばれる1種以上の金属、 $0.9 \leq x \leq 1.0$, $0 < y \leq 0.1$, $1.9 \leq z \leq 2.1$) からなることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池

【請求項4】 正極活物質が $LiCo_xMyO_z$ (M=Ge, Zr, $0.9 \leq x \leq 1.0$, $0 < y \leq 0.1$, $1.9 \leq z \leq 2.1$) からなることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池

【請求項5】 正極活物質が、一般式 $Li_{1-x}[Mn^{2+}_y]O_4$ ($0 < x < 1.0$, $0 \leq y < 0.7$) で示されるスピネル型構造のリチウム含有マンガン酸化物を含むことを特徴とする請求項2に記載の非水電解質二次電池

【請求項6】 正極活物質が、一般式 $Li_{1-x}[Mn^{2+}_y]O_4$ ($0 < x < 1.0$, $0 \leq y < 0.5$) で示されるスピネル型構造のリチウム含有マンガン酸化物を含むことを特徴とする請求項2に記載の非水電解質二次電池

【請求項7】 正極活物質が、一般式 $Li_{1-x}[Mn^{2+}_y]O_4$ ($0.2 < x < 1.0$, $0 < y < 0.2$) で示されるスピネル型構造のリチウム含有マンガン酸化物を含むことを特徴とする請求項2に記載の非水電解質二次電池

【請求項8】 正極活物質が本質的に単層のスピネル型構造を有することを特徴とする請求項2に記載の非水電解質二次電池

【請求項9】 正極活物質が、 λ - MnO_2 、電解的に調製された MnO_2 、化学的に調製された MnO_2 、およびそれらの混合物から選ばれるマンガン酸化物を焼成することによって合成されることを特徴とする請求項2に記載の非水電解質二次電池

【請求項10】 該負極活物質の少なくとも1種は、リチウムを挿入、放出するGe, Sn, Pb, Sb, B

i, Si, In, Zn, Mgを主体とした酸化物であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池

【請求項11】 該負極活物質の少なくとも1種は、リチウムを挿入、放出するSnを主体とした酸化物であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池

【請求項12】 該負極活物質の前駆体である、リチウムを挿入する前のSnを主体とする酸化物の少なくとも1種が、 α - PbO 構造 SnO 、ルチル構造 SnO_2 であることを特徴とする請求項1～3または5に記載の非水二次電池

【請求項13】 該負極活物質の少なくとも1種は、リチウムを挿入、放出する非晶質カルコゲン化合物であることを特徴とする請求項1～4または5に記載の非水二次電池

【請求項14】 該負極活物質の前駆体にリチウムを挿入させる方法が該前駆体の1g当たり0.04A以上の電流を流す方法であることを特徴とする請求項1～5または7に記載の非水二次電池

【請求項15】 該電解液の少なくとも1種が、エチレンカーボネートであることを特徴とする請求項1～7または8に記載の非水二次電池

【請求項16】 該電解液に含まれるリチウム塩の少なくとも1種が、フッ素を含む化合物であることを特徴とする請求項1～8または9に記載の非水二次電池

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、充放電特性を改良し、かつ安全性を高めた二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 安全性に優れ、3-4V級のさらに高い電圧をもつ高容量型の二次電池を開発するためには、より容量の大きくより低電位の負極活物質とより高電位の正極活物質とを組み合わせる技術が要求される。

【0003】 SnO_2 やSn化合物をリチウム電池の活物質として用いる例として、二次電池正極活物質の $Li_{1.03}Co_{0.95}Sn_{0.04}O_2$ (EP86-106, 301)、二次電池正極活物質のV2O5に SnO_2 の添加 (特開平2-158, 056)、二次電池負極活物質の α - Fe_2O_3 に SnO_2 の添加 (SnO_2 の好ましい添加範囲0.5~10モル%) (特開昭62-219, 465)、一次電池正極活物質の SnO_2 (電気化学および工業物理化学 46巻 7号 407ページ1978年) が知られている。また、エレクトロクロミズムの分野では、 SnO_2 が Li イオンを可逆的に挿入できること (ジャーナル オブ エレクトロケミカル ソサエティー 140巻 5号 L81 1993年)、In O_2 に8モル%Snをドーブしたフィルム (ITO) が Li イオンを可逆的に挿入できること (ソリッド ステート イオニクス 28-30巻 1733ページ 1988年発行) が知られている。しかし、電池の実用範

阻とは異なり、Liイオンの挿入はかなり低い電流で作動させることが一般的であり、前記文献の「ソリッドステートイオニクス」では、 $1\mu\text{A}\sim 30\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の実験例が示されている。

【0004】Sn以外のIV-B族およびV-B族の元素をリチウム電池に利用した例としては、二次電池の正極活物質のV₂O₅にGeO₂の添加(特開平2-158,056)、一次電池の正極活物質として、GeO、GeO₂の使用(特開昭55-96,567)が知られている。また、Pb酸化物をリチウム電池の活物質として用いる例は、一次電池の正極活物質として、PbO_xの使用($x=1.4\sim 1.8$)(英国特許78-6,271)、一次電池の正極活物質として、PbO、PbO₂、Pb₂O₃、Pb₃O₄の使用(マテリアルズケミストリーアンドフィジックス25巻2号207ページ1990年)が知られている。また、Sb酸化物をリチウム電池の活物質として用いる例として、一次電池の正極活物質として、Sb酸化物の使用(独国特許2,516,703)が知られている。さらに、Bi酸化物をリチウム電池の活物質として用いる例は、一次電池の正極活物質として、Bi₂O₃の使用(特開昭52-12,425)、一次電池の正極活物質として、BiとPbの複合酸化物(特開昭59-151,761)が知られている。Snとその同族類の元素を用いる以上の技術は、いずれも正極活物質への利用の例であり、低電位の負極活物質へこれらを用いる方法を示したのではない。

【0005】一方、高電位の正極活物質としては、LiMn₂O₄、 γ -βMnO₂とLiMn₂O₄の複合酸化物、LiCoO₂、LiCo_{0.5}Ni_{0.5}O₂、LiNiO₂、V₂O₅、非晶質V₂O₅、V₆O₁₃、LiV₃O₈、VO₂(B)、Ti化合物のTiS₂、Mo化合物のMoS₂、MoO₃、LiMo₂O₄などが知られている。これらのなかで、とくにコバルトを含む複合酸化物は電位が高い点で高電位型二次電池に有効であるが、負極と組み合わせると3-4V級の二次電池を作るにはもう一段電位の改善と容量安定性の改善が要求される。たとえば、いずれも金属カルコゲナイドである正極活物質と負極活物質との組合せとして、TiS₂とLiTiS₂(米国特許第983,476)、化学的に合成されたLi_{0.1}V₂O₅とLiMn_{1-s}Me_sO₂($0.1<s<1$ Me=遷移金属 特開昭63-210,028)、同Li_{0.1}V₂O₅とLiCo_{1-s}Fe_sO₂($s=0.05\sim 0.3$ 同63-211,564)、同Li_{0.1}V₂O₅とLiCo_{1-s}Ni_sO₂($s=0.5\sim 0.9$ 特開平1-294,364)、V₂O₅とNb₂O₅とリチウム金属(特開平2-82447)、V₂O₅やTiS₂と電気化学的に合成されたLi_xFe₂O₃(米国特許第4,464,447
ジャーナル オブ パワー ソーシズ 8巻 289頁 50

1982年)、正極活物質と負極活物質にLiNi_xCo_{1-x}O₂($0\leq x<1$ 特開平1-120,765

明細書中では、実施例から正極活物質と負極活物質は同一化合物と記載されている。)、LiCoO₂あるいはLiMn₂O₄と酸化鉄、FeO、Fe₂O₃、Fe₃O₄、酸化コバルト、CoO、Co₂O₃あるいはCo₃O₄(特開平3-291,862)などが知られている。しかしながら、これらのいずれの組合せも3V級より低い放電電位を持ち、かつ容量の低い非水二次電池である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、高い放電電位、高容量、良好な充放電サイクル特性、かつ安全性を高めた非水二次電池を得ることである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、正極活物質、負極活物質、リチウム塩を含む非水電解質から成る非水二次電池において、該負極活物質の少なくとも1種は、リチウムを挿入、放出する周期律表IV-B、V-B族半金属またはIn、Zn、Mgから選ばれた酸化物であり、該正極活物質がコバルトを主体とし、周期率表IV-A族とIV-B族から選ばれる1種以上の金属を含む複合酸化物あるいはスピネル型構造を持つ化学量論的もしくは非化学量論的組成からなるリチウム含有マンガン酸化であることを特徴とする非水電解質二次電池を用いることで達成することができた。

【0008】本発明で言う、周期律表IV-Bおよび/VまたはV-B族半金属とは、Ge、Sn、Pb、Sb、Biのことである。

【0009】本発明で言う負極活物質の前駆体について説明する。例えば、 α -PbO構造SnOやルチル構造SnO₂自身では二次電池の負極活物質としては作動しないが、それらにリチウムを挿入し続けると結晶構造が変化して、二次電池の負極活物質として可逆的に作動できることを発見した。すなわち、第1サイクルの充放電効率は約80%や約60%と低い。従って、本発明では、出発物質の例えば、 α -PbO構造SnOやルチル構造SnO₂のような化合物、すなわち、リチウムを挿入させる前の化合物を「負極活物質の前駆体」と言うことにする。本発明の負極活物質は、活物質前駆体である酸化物にリチウムイオンを電気化学的に挿入(インターカレート)することにより得られる。その際、リチウムイオンの挿入は、酸化物の基本構造を変化させるまで(たとえばX線回折パターンが変化するまで)、且つ、挿入後のリチウムイオン含有酸化物の基本構造が充放電中に実質的に変化しない状態になるまで(X線回折パターンが実質的に変化しなくなるまで)実施される。この基本構造の変化は、ある結晶構造から異なった結晶構造への変化、あるいは結晶構造から非晶質構造への変化を意味する。

【0010】本発明で言う負極活物質あるいはその前駆体の具体例は、 GeO 、 GeO_2 、 SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 、 Bi_2O_5 またはそれらの酸化物の非量論的化合物などである。それらのなかでも、 SnO 、 SnO_2 、 GeO 、 GeO_2 が好ましく、特に SnO 、 SnO_2 が好ましい。 $\alpha\text{-PbO}$ 構造 SnO 、ルチル構造 SnO_2 、 GeO 、ルチル構造 GeO_2 が好ましく、特に $\alpha\text{-PbO}$ 構造 SnO 、ルチル構造 SnO_2 が好ましい。

【0011】本発明の負極活物質前駆体に各種化合物を含ませることができる。例えば、遷移金属（周期律表の第4、第5および第6周期の元素で第ⅠⅠ-A族から第ⅠⅠ-B族に属する元素）や周期律表第ⅠⅤ-B族の元素、アルカリ金属（周期律表のⅠ-A、第ⅠⅠ-Aの元素）や P 、 Cl 、 Br 、 I 、 F を含ませることができる。例えば、 SnO_2 では、電子伝導性をあげる各種化合物（例えば、 Sb 、 In 、 Nb の化合物）のドーパント、また同族元素として Si を含んでもよい。添加する化合物の量は0～20モル%が好ましい。

【0012】負極活物質の前駆体の合成法として、 SnO_2 では、 Sn 化合物、例えば、塩化第二錫、臭化第二錫、硫酸第二錫、硝酸第二錫の水溶液と水酸化アルカリ、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アンモニウムなどの水溶液を混合して水酸化第二錫を沈殿させ、それを洗浄、分離する。その水酸化第二錫をほぼ乾燥させてから、空气中、酸素が多いか^{*} 入中あるいは、酸素が少ないか^{*} 入中で250～2000℃にて、焼成する。または水酸化第二錫のまま焼成し、その後洗浄することができる。一次粒子の平均サイズは、走査型電子顕微鏡による測定で0.01 μm ～1 μm が好ましい。とくに0.02 μm ～0.2 μm が好ましい。二次粒子の平均サイズでは、0.1～60 μm が好ましい。同様に、 SnO では、塩化第一錫、臭化第一錫、硫酸第一錫、硝酸第一錫の水溶液と水酸化アルカリ、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アンモニウムなどの水溶液を混合し、煮沸する。また、砒酸第一錫を酸素が少ないか^{*} 入中で、250～1000℃にて焼成する。その平均粒子サイズは0.1～60 μm が好ましい。その他の酸化物は、 SnO_2 や SnO と同じく、よく知られた方法で合成することができる。その好ましい物性は前記の SnO と同じである。

【0013】本発明で用いられる正極活物質の一つの好ましい形態はコバルトを主体とするリチウム含有金属酸化物であり、周期率表ⅠⅤ-A族とⅠⅤ-B族から選ばれる1種以上の金属が結晶構造中に添加されたものである。このような構造の化合物を活物質として用いるこ

とにより、上記金属が添加されないコバルト酸化物に対してより高い容量と電圧が得られ、従って、上記の負極活物質と組み合わせたときに本発明の目的である3～4V級の（平均放電電圧3.5V以上の）そして高いエネルギー密度をもった二次電池が設計できる。

【0014】正極活物質の好ましい構造は $\text{LiCo}_x\text{M}_y\text{O}_z$ (M は周期率表ⅠⅤA族とⅠⅤB族から選ばれる1種以上の金属、 $0.9 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、 $1.9 \leq z \leq 2.1$) で示される。ここで Li は充電過程でカチオンとして放出され、大充電時には構造式中の元素数は0.2近くまで減少する。 M として好ましい元素は、 Ti 、 Zr 、 Ge 、 Sn であるが、これらのうち容量の充放電安定性（サイクル性能）を維持する能力において、 Ge と Zr が特に好ましい。充放電性能を高める点で、特に好ましい構造式は、 $\text{LiCo}_x\text{M}_y\text{O}_z$ (M は周期率表ⅠⅤA族とⅠⅤB族から選ばれる1種以上の金属、 $0.95 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 < y \leq 0.05$ 、 $1.9 \leq z \leq 2.1$) で示される。

【0015】本発明で用いる正極活物質の好ましいもう一つの形態としてはスピネル型マンガン含有酸化物が用いられる。スピネル型酸化物は一般式 $\text{A}(\text{B}_2)\text{O}_4$ で表される構造をもち、式中酸素アニオンは立方最密充填形で配列しており、四面体および八面体の面と頂点の一部を占めている。単位セルは8個の分子からなり、酸素は $\text{Fd}3\text{m}$ 空間の $32e$ の位置を占めている。単位セルは、 $8a$ 、 $8b$ 、 $48f$ の3つの結晶学的に等価でない位置にある64個の八面体の格子間隙を占有する。このスピネル中で B カチオンは $16d$ の八面体の格子間隙の部位に位置し（空の八面体部位は $16c$ ）、 A カチオンは $8a$ の四面体の格子間隙の部位に位置する。それぞれの $8a$ の八面体は隣接する4個の空の $16c$ 八面体と面を共有し、これによって A カチオンが拡散する通路（たとえば、 $8a \rightarrow 16c \rightarrow 8a \rightarrow 16c$ ）が提供される。一方、 $8b$ 四面体は B カチオンがつくる $16d$ 八面体と面を共有し、これによってカチオンの占有がエネルギー的に不利となっている。 $48f$ 四面体は $16d$ 、 $16c$ の両方の八面体と面を共有している。カチオン A の分布状態によって、 $\text{A}(\text{B}_2)\text{O}_4$ を正常スピネル、 $\text{B}(\text{A}, \text{B})\text{O}_4$ を逆スピネルと呼ぶ。これらの中間の状態に当たる、 $\text{A}_x\text{B}_y(\text{A}_{1-x}\text{B}_{1-y})\text{O}_4$ の構造もスピネルとして存在する。

【0016】正常スピネル構造を持つマンガン酸化物の典型としては、正極活物質である LiMn_2O_4 が挙げられる。この構造中で Mn カチオンの半分は3価、半分は4価となっている。同じく活物質として知られる $\lambda\text{-MnO}_2$ は、米国特許4,246,253に示されるように、 LiMn_2O_4 の構造からリチウムが除かれた形の欠陥のあるスピネル構造でありこの構造中では Mn カチオンはすべて4価である。本発明で用いるマンガン酸化物正極活物質は、正常スピネル型、逆スピネル型のもの

の、および欠陥のないスピネル構造もしくは欠陥のある化学量論的でないスピネル構造のものを含む。

【0017】本発明の正極活物質に含まれるスピネル型構造のリチウム含有マンガン酸化物の好ましい例は、一般式 $Li_{1+x} [Mn_{2-y}] O_4$ ($0 < x < 1$, $7, 0 \leq y < 0.7$) で示される。この例としては、 $Li_4 Mn_5 O_{12}$ あるいはスピネル構造表示で $Li [Li_{1/3} Mn_{5/3}] O_4$ が挙げられる。この他下記の化合物も上記一般式の範囲に含まれる（構造式は一般式表示の整数倍もしくは少数倍で示すものも含む）。

$Li_4 Mn_4 O_9$

$Li Mn O_2$ あるいは $Li_2 Mn_2 O_4$

$Li_2 Mn O_3$

$Li_5 Mn_4 O_9$

$Li_4 Mn_5 O_{12}$

本発明の正極活物質が含むスピネル型構造のリチウム含有マンガン酸化物の他の好ましい例は、一般式 $Li_{1-x} [Mn_{2-y}] O_4$ ($0 < x < 1$, $0, 0 \leq y < 0.5$) で示される。この中でも好ましい構造は、一般式 $Li_{1-x} [Mn_{2-y}] O_4$ ($0.20 < x < 1$, $0, 0 < y < 0.2$) で示される。この例としては、たとえば特開平4-240117に示される化学量論的でないスピネル化合物である $Li_2 Mn_5 O_{11}$ あるいはスピネル構造表示で $Li_{1-x} [Mn_{2-x}] O_4$ ($x = 0.273$, $y = 0.182$) が挙げられる。また、他の好ましい構造は、一般式 $Li_{1-x} [Mn_{2-y}] O_4$ ($0 < x \leq 0.2$, $0 < y < 0.4$) で示される。この化合物例としては、例えば、 $Li_2 Mn_4 O_9$ が挙げられる。この他下記の化合物も上記の各種一般式 $Li_{1-x} [Mn_{2-y}] O_4$ の範囲に含まれる（構造式には一般式表示の整数倍もしくは少数倍で示すものも含める）。

$Li_4 Mn_{16.5} O_{35}$

$Li_2 Mn_{7.5} O_{16}$

$Li_{0.7} Mn O_4$

【0018】本発明の正極活物質であるマンガン酸化物は、常法にしたがってリチウム塩とマンガン塩もしくはマンガン酸化物を高温で固相で反応させることで得られる。原料に炭酸リチウムと二酸化マンガンをを用いる場合、焼成温度は350℃から900℃、好ましくは350℃から500℃であり、焼成時間は8時間から48時間である。また、リチウム塩に低融点の硝酸リチウム（融点261℃）を用いる場合は、焼成温度は300℃から900℃であり、好ましくは300℃から500℃である。マンガン酸化物としては、 λ - MnO_2 、電解的に調製された MnO_2 （EMD）、化学的に調製された MnO_2 （CMD）およびそれらの混合物を用いることができる。リチウム原料としては他に、リチウム・マンガン複合酸化物（例えば、 $Li_2 Mn_4 O_9$ など）を用いることができる。この場合はリチウム・マンガン複合酸化物を二酸化マンガンのマンガン原料と混合し

て350℃～500℃の範囲で焼成する。

【0019】本発明の正極活物質であるスピネル型マンガン酸化物はマンガン以外の金属ドーパントとして一種以上の遷移金属元素、典型元素、希土類元素を含んで、複合金属酸化物を形成して良い。特に好ましいドーパントはCo、Ni、Ti、V、Zr、Nb、Mo、W、Fe、などの遷移金属元素である。この他、本発明の正極活物質には上記一般式において、LiがH、K、Na、およびアンモニウムイオンなどのカチオンに一部もしくは大部分（例えば95%以上）が置換された、特開平4-270125等に記載されるようなホランド鉱型骨格構造の酸化マンガン化合物も含まれるものとする。カチオンとして水素が置換されたホランド鉱型化合物は、例えば上記一般式のリチウムマンガン複合酸化物を高温で酸で脱リチウム処理する操作によって容易に得られる。

【0020】正極活物質は、リチウム化合物と遷移金属化合物を混合、焼成する方法や溶液反応により合成することができるが、特に、焼成法が好ましい。本発明で用いられる焼成温度は、正極活物質原料として用いる化合物の一部が分解、熔融する温度であればよく、例えば350～1500℃が好ましく、特に600～1000℃が好ましい。本発明で用いられる焼成のガス雰囲気は、特に限定しないが、正極活物質では空気中あるいは酸素の割合が多いガス中（例えば、約30%以上）、負極活物質では空気中あるいは酸素の割合が少ないガス（例えば、約10%以下）あるいは不活性ガス（窒素ガス、アルゴンガス）中が好ましい。

【0021】本発明で用いる正極活物質の平均粒子サイズは、0.1～5.0 μm が好ましく、とくに1～9.5 μm が好ましい。所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉砕機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。活物質の形態は、平均粒径0.1ミクロン以上2.5ミクロン以下の一次粒子が集合して成る平均粒径1ミクロン以上9.5ミクロン以下の一次粒子集合体からなることが好ましく、特に好ましくは、平均粒径0.1ミクロン以上2.5ミクロン以下の一次粒子が集合して成る平均粒径3.5ミクロン以上9.5ミクロン以下の一次粒子集合体からなることが好ましい。更に、上記一次粒子集合体において全体積の80%以上が粒径1ミクロン以上15ミクロン以下であることが好ましく、更に好ましくは全体積の85%以上であり、更に好ましく全体積の90%以上である。ここでいう平均粒径とは、最頻度点を示すモード径のことであり、一次粒子においては電子顕微鏡写真より目視で観察した値の平均値であり、一次粒子集合体においては粒度分布測定装置により測定された値である。正極活物質の好ましい比表面積は0.1 m^2/g より大きく5 m^2/g 以下であり、特に好ましくは0.1 m^2/g より大きく3 m^2/g 以下であ

る。

【0022】本発明で用いる負極活物質は、その前駆体にリチウムを化学的に挿入することにより得ることができる。例えば、リチウム金属、リチウム合金やブチルリチウムなどと反応させる方法や電気化学的にリチウムを挿入することが好ましい。本発明では、前駆体である酸化物に電気化学的にリチウムを挿入することが特に好ましい。電気化学的にリチウムイオンを挿入する方法として、正極活物質として目的の酸化物（本発明で言う負極活物質前駆体のこと）、負極活物質として、リチウム金属、リチウム塩を含む非水電解質からなる酸化還元系（例えば開放系（電解）または密閉系（電池））を放電することにより得ることができる。また、別の実施態様例として、正極活物質としてリチウム含有遷移金属酸化物、負極活物質として、負極活物質前駆体、リチウム塩を含む非水電解質からなる酸化還元系（例えば開放系（電解）または密閉系（電池））を充電することにより得る方法が最も好ましい。

【0023】リチウムを電気化学的に挿入する場合、前駆体の酸化物 1 g 当たり 0.04 A ~ 1 A の電流を流すことが好ましい。これより低い電流でリチウムを挿入しようとすると、驚くべきことに、可逆性の低い化合物になっていることを見つけた。この電流は特に第 1 サイクルの初期、特に第 1 サイクルの必要容量のはじめから約 30 % 以内において、流すことが好ましい。例えば、Li-A1 (80-20 重量%) に対し約 0.6 V 以下になるまでその電流以上を流し続けることが好ましい。それ以降は高い電流でも低い電流でもかまわない。更に、前駆体の酸化物 1 g 当たり 0.06 A ~ 0.8 A の電流を流すことが好ましい。

【0024】負極でのリチウムの挿入量は、特に限定されないが、例えば Li-A1 (80-20 重量%) に対し、0.05 V になるまで挿入することが好ましい。さらに、0.1 V まで挿入することが好ましく、特に、0.15 V まで挿入することが好ましい。このときの、リチウム挿入の当量は 3 ~ 10 当量になっており、この当量に合わせて本発明の正極活物質との使用量比率を決める。この当量に基づいた使用量比率に、0.5 ~ 2 倍の係数をかけて用いることが好ましい。リチウム供給源が正極活物質以外では（例えば、リチウム金属や合金、ブチルリチウムなど）負極活物質のリチウム放出当量に合わせて正極活物質の使用量を決める。このときも、この当量に基づいた使用量比率に、0.5 ~ 2 倍の係数をかけて用いることが好ましい。

【0025】本発明の負極活物質を前駆体として用いた場合、「リチウムを挿入してもそれぞれの金属（リチウムとの合金）まで還元されていない」ことを発見した。それは、（1）透過型電子顕微鏡観察による金属の析出（とくに、デンドライトの析出）がないこと、（2）金属を介したリチウム挿入／放出の電位が酸化物のそれと

異なっていること、また、（3）SnO では、リチウム挿入に対する放出の損失は約 1 当量であったので、金属錫が発生する場合の 2 当量損失とは一致しないことなどから、推論できる。酸化物の電位は、現在用いられている焼成炭素質化合物のそれと類似しており、焼成炭素質化合物と同じく、単なるイオン結合でもなく、また単なる金属結合でもない状態になっているものと推測される。従って、本発明の負極活物質はリチウム合金とは基本的に異なる。

【0026】本発明の負極酸化物（前駆体）は、結晶性でも非結晶性でもよいが、結晶構造を持っている場合でも、リチウムを挿入していくと結晶性が低下して、非晶質性になっていく。従って、負極活物質として可逆的に酸化還元している構造は非晶質性が高い化合物と推定される。従って、本発明の酸化物（前駆体）は結晶構造でも、非晶質構造でもまたそれらの混合した構造でもよい。

【0027】本発明に併せて用いることができる負極活物質としては、リチウム金属、リチウム合金（Al、Al-Mn（米国特許第 4,820,599）、Al-Mg（特開昭 57-98977）、Al-Sn（特開昭 63-6,742）、Al-In、Al-Cd（特開平 1-144,573）など）やリチウムイオンまたはリチウム金属を吸蔵・放出できる焼成炭素質化合物（例えば、特開昭 58-209,864、同 61-214,417、同 62-88,269、同 62-216,170、同 63-13,282、同 63-24,555、同 63-121,247、同 63-121,257、同 63-155,568、同 63-276,873、同 63-314,821、特開平 1-204,361、同 1-221,859、同 1-274,360 など）があげられる。上記リチウム金属やリチウム合金の併用目的は、リチウムを電池内で挿入させるためのものであり、電池反応として、リチウム金属などの溶解・析出反応を利用するものではない。

【0028】本発明の正極活物質や負極活物質は、以下に記載されるリチウム化合物、遷移金属化合物の混合物を焼成することにより合成することが好ましい。例えば、リチウム化合物としては、酸素化合物、酸素酸塩やハロゲン化合物があげられる。遷移金属化合物としては、1価 ~ 6価の遷移金属酸化物、同遷移金属塩、同遷移金属錯塩が用いられる。

【0029】活物質の合成で用いられる好ましいリチウム化合物としては、水酸化リチウム、酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、亜硫酸リチウム、リン酸リチウム、四ほう酸リチウム、塩素酸リチウム、過塩素酸リチウム、チオシアン酸リチウム、蟻酸リチウム、酢酸リチウム、蔞酸リチウム、クエン酸リチウム、乳酸リチウム、酒石酸リチウム、ピルビン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、四ほう素

酸リチウム、六弗化リン酸リチウム、弗化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、沃化リチウムがあげられる。本発明で正極活物質の合成に用いられる好ましいマンガン化合物としては、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、水酸化マンガ、炭酸マンガ、硝酸マンガ、硫酸マンガアンモニウム、酢酸マンガ、蔞酸マンガ、クエン酸マンガがあげられる。

【0030】また、好ましい遷移金属化合物としては TiO_2 (ルチルまたはアナターゼ型)、チタン酸リチウム、アセチルアセトナトチタニル、四塩化チタン、四沃化チタン、蔞酸チタニルアンモニウム、 VO_d ($d=2 \sim 2.5$ $d=2.5$ の化合物は五酸化バナジウム)、 VO_d のリチウム化合物、水酸化バナジウム、メタバナジン酸アンモニウム、オルトバナジン酸アンモニウム、ピロバナジン酸アンモニウム、オキソ硫酸バナジウム、オキシ三塩化バナジウム、四塩化バナジウム、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、水酸化マンガ、炭酸マンガ、硝酸マンガ、硫酸マンガ、硫酸マンガアンモニウム、亜硫酸マンガ、蔞酸マンガ、ほう酸マンガ、塩素酸マンガ、過塩素酸マンガ、チオシアン酸マンガ、蟻酸マンガ、酢酸マンガ、蔞酸マンガ、クエン酸マンガ、乳酸マンガ、酒石酸マンガ、ステアリン酸マンガ、弗化マンガ、塩化マンガ臭化マンガ、よう化マンガ、マンガアセチルアセトナト、酸化鉄 (2、3 価)、四三酸化鉄、水酸化鉄 (2、3 価)、塩化鉄 (2、3 価)、臭化鉄 (2、3 価)、沃化鉄 (2、3 価)、硫酸鉄 (2、3 価)、硫酸鉄アンモニウム (2、3 価)、硝酸鉄 (2、3 価) 蔞酸鉄 (2、3 価)、過塩素酸鉄、塩素酸鉄、酢酸鉄 (2、3 価)、クエン酸鉄 (2、3 価)、クエン酸鉄アンモニウム (2、3 価)、蔞酸鉄 (2、3 価)、蔞酸鉄アンモニウム (2、3 価)、 CoO 、 Co_2O_3 Co_3O_4 、 $LiCoO_2$ 、炭酸コバルト、塩基性炭酸コバルト、水酸化コバルト、硫酸コバルト、硝酸コバルト、亜硫酸コバルト、過塩素酸コバルト、チオシアン酸コバルト、蔞酸コバルト、酢酸コバルト、弗化コバルト、塩化コバルト、臭化コバルト、沃化コバルト、ヘキサアンミンコバルト錯塩 (塩として、硫酸、硝酸、過塩素酸、チオシアン酸、蔞酸、酢酸、弗素、塩素、臭素、沃素、) 酸化ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、塩基性炭酸ニッケル、硫酸ニッケル硝酸ニッケル、弗化ニッケル、塩化ニッケル、臭化ニッケル、沃化ニッケル、蔞酸ニッケル、酢酸ニッケル、ニッケルアセチルアセトナト、オキシ塩化ニオブ、五塩化ニオブ、五沃化ニオブ、一酸化ニオブ、二酸化ニオブ、三酸化ニオブ、五酸化ニオブ、蔞酸ニオブ、ニオブメトキシド、ニオブエトキシド、ニオブプロボキシド、ニオブブトキシド、ニオブ酸リチウム、 MoO_3 、 MoO_2 、 $LiMo_2O_4$ 、五塩化モリブデン、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸リチウム、モリブド蔞酸アンモニウム、酸化モリブデンアセ

チルアセトナトがあげられる。

【0031】電極合剤には、導電剤や結着剤やフィラーなどを添加することができる。導電剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。通常、天然黒鉛 (鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など)、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属 (銅、ニッケル、アルミニウム、銀 (特開昭 63-148, 554) など) 粉、金属繊維あるいはポリフェニレン誘導体 (特開昭 59-20, 971) などの導電性材料を 1 種またはこれらの混合物として含ませることができる。黒鉛とアセチレンブラックの併用がとくに好ましい。その添加量は、特に限定されないが、1~50 重量%が好ましく、特に 2~30 重量%が好ましい。カーボンや黒鉛では、2~15 重量%が特に好ましい。また、 SnO_2 に Sb をドーブさせたように、活物質の前駆体に電子導電性を持たせた場合には、上記導電剤を減らすことができる。例えば、0~10 重量%の添加が好ましい。

【0032】結着剤には、通常、でんぶん、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー (EPDM)、スルホン化 EPDM、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシドなどの多糖類、熱可塑性樹脂、ゴム弾性を有するポリマーなどが 1 種またはこれらの混合物として用いられる。また、多糖類のようにリチウムと反応するような官能基を含む化合物を用いるときは、例えば、イソシアネート基のような化合物を添加してその官能基を失活させることが好ましい。その結着剤の添加量は、特に限定されないが、1~50 重量%が好ましく、特に 2~30 重量%が好ましい。フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0~30 重量%が好ましい。

【0033】電解質としては、有機溶媒として、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1, 3-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステル (特開昭 60-23, 973)、トリメト

キシメタン (特開昭 61-4, 170)、ジオキソラン誘導体 (特開昭 62-15, 771, 同 62-22, 372, 同 62-108, 474)、スルホラン (特開昭 62-31, 959)、3-メチル-2-オキサゾリジノン (特開昭 62-44, 961)、プロピレンカーボネート誘導体 (特開昭 62-290, 069, 同 62-290, 71)、テトラヒドロフラン誘導体 (特開昭 63-32, 872)、ジエチルエーテル (特開昭 63-62, 166)、1, 3-プロパンサルトン (特開昭 63-102, 173) などの非プロトン性有機溶媒の少なくとも 1 種以上を混合した溶媒とその溶媒に溶けるリチウム塩、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ (特開昭 57-74, 974)、低級脂肪族カルボン酸リチウム (特開昭 60-41, 773)、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI (特開昭 60-247, 265)、クロロランリチウム (特開昭 61-165, 957)、四フェニルホウ酸リチウム (特開昭 61-214, 376) などの 1 種以上の塩から構成されている。なかでも、プロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネートと 1, 2-ジメトキシエタンおよび/あるいはジエチルカーボネートの混合液に LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 および/あるいは LiPF_6 を含む電解質が好ましい。特に、少なくともエチレンカーボネートと LiPF_6 を含むことが好ましい。

【0034】また、電解液の他に次の様な固体電解質も用いることができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質には、 Li の窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5N_{12} 、 $\text{Li}_3\text{N}-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ (特開昭 49-81, 899)、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4-(1-x)\text{Li}_4\text{SiO}_4$ (特開昭 59-60, 866)、 Li_2SiS_3 (特開昭 60-501, 731)、硫化リン化合物 (特開昭 62-82, 665) などが有効である。有機固体電解質では、ポリエチレンオキサライド誘導体か該誘導体を含むポリマー (特開昭 63-135, 447)、ポリプロピレンオキサライド誘導体か該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー (特開昭 62-254, 302, 同 62-254, 303, 同 63-193, 954)、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物 (米国特許第 4, 792, 504, 同 4, 30, 939, 特開昭 62-22, 375, 同 62-22, 376, 同 63-22, 375, 同 63-22, 776, 特開平 1-95, 117)、リン酸エステルポリマー (特開昭 61-256, 573) が有効である。さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある (特開昭 62-278, 774)。また、

無機と有機固体電解質を併用する方法 (特開昭 60-1, 768) も知られている。

【0035】セパレーターとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち絶縁性の薄膜が用いられる。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維あるいはポリエチレンなどからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレーターの孔径は、一般に電池用として用いられる範囲が用いられる。例えば、 $0.01\sim 10\mu\text{m}$ が用いられる。セパレーターの厚みは、一般に電池用の範囲で用いられる。例えば、 $5\sim 300\mu\text{m}$ が用いられる。

【0036】また、放電や充放電特性を改良する目的で、以下で示す化合物を電解質に添加することが知られている。例えば、ピリジン (特開昭 49-108, 525)、トリエチルフォスファイト (特開昭 47-4, 376)、トリエタノールアミン (特開昭 52-72, 425)、環状エーテル (特開昭 57-152, 684)、エチレンジアミン (特開昭 58-87, 777)、 n -グライム (特開昭 58-87, 778)、ヘキサリン酸トリアミド (特開昭 58-87, 779)、ニトロベンゼン誘導体 (特開昭 58-214, 281)、硫黄 (特開昭 59-8, 280)、キノンイミン染料 (特開昭 59-68, 184)、 N -置換オキサゾリジノンと N , N' -置換イミダゾリジノン (特開昭 59-154, 778)、エチレングリコールジアルキルエーテル (特開昭 59-205, 167)、四級アンモニウム塩 (特開昭 60-30, 065)、ポリエチレングリコール (特開昭 60-41, 773)、ピロール (特開昭 60-79, 677)、2-メトキシエタノール (特開昭 60-89, 075)、 AlCl_3 (特開昭 61-88, 466)、導電性ポリマー電極活物質のモノマー (特開昭 61-161, 673)、トリエチレンホスホルアミド (特開昭 61-208, 758)、トリアルキルホスフィン (特開昭 62-80, 976)、モルフォリン (特開昭 62-80, 977)、カルボニル基を持つアリール化合物 (特開昭 62-86, 673)、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと 4-アルキルモルフォリン (特開昭 62-217, 575)、二環性の三級アミン (特開昭 62-217, 578)、オイル (特開昭 62-287, 580)、四級ホスホニウム塩 (特開昭 63-121, 268)、三級スルホニウム塩 (特開昭 63-121, 269) などが挙げられる。

【0037】また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。(特開昭 48-36, 632) また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。(特開昭 59-134, 567)

【0038】また、正極や負極の合剤には電解液あるいは電解質を含ませることができる。例えば、前記イオン導電性ポリマーやニトロメタン（特開昭48-36, 633）、電解液（特開昭57-124, 870）を含ませる方法が知られている。

【0039】また、正極活物質の表面を改質することができる。例えば、金属酸化物の表面をエステル化剤により処理（特開昭55-163, 779）したり、キレート化剤で処理（特開昭55-163, 780）、導電性高分子（特開昭58-163, 188, 同59-14, 274）、ポリエチレンオキサイドなど（特開昭60-97, 561）により処理することが挙げられる。また、負極活物質の表面を改質することもできる。例えば、イオン導電性ポリマーやポリアセチレン層を設ける（特開昭58-111, 276）、あるいはLiCl（特開昭58-142, 771）などにより処理することが挙げられる。

【0040】電極活物質の集電体としては、例えば、正極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、負極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、焼成炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの）、Al-Cd合金などが用いられる。これらの材料の表面を酸化することも用いられる。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1~500 μ mのものが用いられる。

【0041】電池の形状はコイン、ボタン、シート、シリンダー、角などいずれにも適用できる。電池の形状がコインやボタンのときは、正極活物質や負極活物質の合剤はペレットの形状に圧縮されて主に用いられる。そのペレットの厚みや直径は電池の大きさにより決められる。また、電池の形状がシート、シリンダー、角のとき、正極活物質や負極活物質の合剤は、集電体の上にコート、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。そのコート厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められるが、コートの厚みは、ドライ後の圧縮された状態で、1~2000 μ mが特に好ましい。

【0042】本発明の非水二次電池の用途には、特に限定されないが、例えば、電子機器に搭載する場合、カラーノートパソコン、白黒ノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケット（パームトップ）パソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶

テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバー、電動工具、電子手帳、電卓、メモリーカード、テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、アイロン、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などが挙げられる。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また、太陽電池と組み合わせることもできる。

【0043】

【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

実施例1

活物質の合成

SnO、GeO、GeO₂、SiO₂、PbO、PbO₂、Pb₂O₃、Pb₃O₄、Sb₂O₃、Sb₂O₄、Bi₂O₃、WO₂（負極用比較活物質）、Fe₂O₃（負極用比較活物質）は市販品を原料あるいは活物質そのものとして使用した。

合成例-1 負極用SnO₂の合成：水溶液中で塩化スズと水酸化ナトリウムを反応させSn(OH)₄を沈殿させた。沈殿物を空气中、400℃で4時間焼成してルチル構造のSnO₂を合成、乳鉢にて粉碎した。1次粒子の平均サイズは約0.05 μ m。

合成例-2 負極用Li₂SnO₃の合成：炭酸リチウム7.3g、二酸化スズ15.1gを乾式混合し、アルミナ製るつぼ中で、空气中、1000℃で12時間焼成した。焼成後室温まで冷却し、Li₂SiO₃を得た。また、同様の方法で、それぞれ化学量論量の原料を混合し、焼成によって、Li₂GeO₃、Li₂PbO₃、Li₃BiO₄、Li₃SbO₄、Li₂ZnO₂、Li₃InO₃、Li₂ZnSn₂O₆、Li₂MgSn₂O₆、Li_{0.1}SnO_{2.05}、Li₄SnO₄、Li₆SnO₅、Li₈SnO₆を負極用活物質として合成した。

【0044】合成例-3 負極用Li₂SnO₂の合成：酢酸リチウム二水和物10.2g、一酸化スズ13.5gを乾式混合し、磁製るつぼに入れてアルゴン雰囲気下で350℃で24時間焼成した。焼成後室温まで冷却し、Li₂SnO₂を合成した。合成物をジェットミルで粉碎し、平均粒径2.5 μ mとした。また、同様の方法で、それぞれ化学量論量の原料を混合、焼成し、Li_{0.1}SnO_{1.05}、Li₆SnO₄、Li₈SnO₅を合成した。

合成例-4 負極用SiSnO₃の合成：二酸化珪素2.60gと一酸化スズ1.16gを乾式混合し、アルミナ製るつぼ中で、空气中、1000℃で12時間焼

成した。焼成後室温まで急冷し、非晶質ガラス状の SiSnO_3 を合成した。

合成例-5 正極用 LiCoGe0.03O_2 の合成 : 炭酸リチウム2.26g、四酸化三コバルト5.0gと二酸化ゲルマニウム0.19gを乾式混合し、空气中900℃で18時間焼成し、結晶性の活物質 LiCoGe0.03O_2 を合成した。平均粒径は4 μm 。

合成例-6 正極用 LiCoZr0.02O_2 の合成 : 炭酸リチウム2.26g、四酸化三コバルト5.0gと二酸化ジルコニウム0.16gを乾式混合し、空气中900℃で18時間焼成し、結晶性の活物質 LiCoZr0.02O_2 を合成した。平均粒径5 μm 。

【0045】合成例-7 正極用 $\text{LiCoGe0.02Zr0.02O}_2$ の合成 : 炭酸リチウム2.26g、四酸化三コバルト5.0g、二酸化ゲルマニウム0.13g、二酸化ジルコニウム0.16gを乾式混合し、空气中900℃で18時間焼成し、結晶性の活物質 LiCoZr0.02O_2 を合成した。平均粒径は4 μm 。また、同様にして、それぞれ化学量論量の原料を混合、焼成し、 LiCoGe0.08O_2 、 LiCoGe0.06O_2 、 LiCoZr0.06O_2 、 LiCoZr0.08O_2 、 LiCoTi0.08O_2 、 LiCoTi0.03O_2 を正極用として合成した。

正極比較用活物質、 LiCoO_2 の合成 : 炭酸リチウム2.26g、四酸化三コバルト5.0gを乾式混合し、空气中900℃で18時間焼成し、結晶性の活物質 LiCoO_2 を合成した。平均粒径5 μm 。

正極比較用活物質、 LiMn_2O_4 の合成 : 炭酸リチウム1.20g、二酸化マンガン5.92gを乾式混合し、空气中800℃で12時間焼成し、結晶性の活物質 LiMn_2O_4 を合成した。平均粒径3 μm 。

正極比較用活物質、 $\text{LiNi}_0.5\text{Co}_0.5\text{O}_2$ の合成 : 炭酸リチウム2.26g、四酸化三コバルト2.50g、酸化ニッケル2.29gを乾式混合し、空气中800℃で20時間焼成し、結晶性の活物質 $\text{LiNi}_0.5\text{Co}_0.5\text{O}_2$ を合成した。平均粒径7 μm 。

【0046】以下のようにして、本発明の負極活物質前駆体と正極活物質の各種の組み合わせによる、コイン型二

次電池を作製した。負極については、負極活物質前駆体を82重量%、導電剤として鱗片状黒鉛を8重量%、アセチレンブラックを4重量%、結着剤として、ポリ弗化ビニリデンを6重量%の混合比で混合した合剤を圧縮成形し、ペレット(13mm ϕ 、22mg)を作製した。

一方、正極については、正極活物質を82重量%、導電剤として鱗片状黒鉛を8重量%、アセチレンブラックを4重量%、結着剤として、テトラフルオロエチレンを6重量%の混合比で混合した合剤を圧縮成型し、ペレット(13mm ϕ 、110mg)とした。これらのペレットをドライボックス(露点-40~-70℃、乾燥空気)中で遠赤外線ヒーター(150℃)にて約3時間乾燥した。コイン電池の集電体には、正・負極缶ともに80 μm 厚のSUS316のネットをコイン缶に溶接して用いた。電解質としては、1mol/Lの LiPF_6 をエチレンカーボネート、ブチレンカーボネートとジメチルカーボネートの2:2:6容量混合液に溶解させた溶液を200 μl 用い、更に、両電極間のセパレーターとして微孔性のポリプロピレンシートとポリプロピレン不織布を用いて、上記電解液を不織布に含浸させて用いた。正・負極缶を重ね合わせて電解液を密閉し、コイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

【0047】この電池を0.75mA/cm²の定電流密度にて、2.7~4.3Vの範囲で充放電試験を行なった。試験はすべて本発明の負極活物質前駆体にリチウムを挿入する反応からはじめた。上記のように各種の原料から合成した様々な負極用、正極用活物質についてこれらを組み合わせた100種以上のコイン電池を作製し、充放電性能を比較、評価したが、表1にはその代表的な結果を示した。本発明の電池を構成する負極、正極活物質の種類はこの表に記載する種類に限られるものではない。表1において、サイクル性とは、(第10回目の充放電の放電容量-第1回目の充放電の放電容量)/第1回目の充放電の放電容量、で示される容量低下率を意味し、値が小さいほど性能安定性に優れることを意味する。

【0048】

表1 コイン電池の充放電性能

正極活物質	負極活物質	放電平均電圧 (V)	2サイクル目の放電容量 (mAh/g)	サイクル性 (容量低下率)
(比較)				
LiCoO_2	WO_2	3.20	160	0.15
LiMn_2O_4	WO_2	3.15	145	0.16
$\text{LiNi}_0.5\text{Co}_0.5\text{O}_2$	WO_2	3.15	140	0.16
LiCoO_2	SnO	3.52	480	0.08
LiCoO_2	SnO_2	3.52	470	0.07
LiMn_2O_4	SnO	3.50	390	0.09
$\text{LiNi}_0.5\text{Co}_0.5\text{O}_2$	SnO	3.48	360	0.09
LiCoO_2	SnSiO_3	3.50	460	0.04
LiCoO_2	Li_2SnO_3	3.50	440	0.06

19				20
LiCoO ₂	GeO ₂	3. 4 6	2 2 9	- 0. 1 0
【0049】				
(本発明)				
LiCoGe _{0.03} O ₂	SnO	3. 5 5	4 9 0	0. 0 5
LiCoGe _{0.06} O ₂	SnO	3. 5 5	4 8 2	0. 0 6
LiCoGe _{0.08} O ₂	SnO	3. 5 3	4 8 2	0. 0 6
LiCoZr _{0.02} O ₂	SnO	3. 5 5	5 1 5	0. 0 5
LiCoZr _{0.06} O ₂	SnO	3. 5 5	5 0 5	0. 0 6
LiCoZr _{0.08} O ₂	SnO	3. 5 3	5 0 0	0. 0 6
LiCoGe _{0.03} O ₂	SnSiO ₃	3. 5 5	4 8 2	0. 0 3
LiCoGe _{0.03} O ₂	Li ₂ Sn O ₃	3. 5 5	4 5 0	0. 0 5
LiCoGe _{0.03} O ₂	GeO ₂	3. 4 8	2 5 5	- 0. 1 0
LiCoZr _{0.02} O ₂	SnSiO ₃	3. 5 5	4 9 0	0. 0 3
LiCoZr _{0.02} O ₂	Li ₂ Sn O ₃	3. 5 5	4 6 0	0. 0 5
LiCoZr _{0.02} O ₂	GeO ₂	3. 5 0	2 6 5	- 0. 1 0
LiCoGe _{0.02} Zr _{0.02} O ₂	SnSiO ₃	3. 5 5	4 8 5	0. 0 3
LiCoGe _{0.02} Zr _{0.02} O ₂	Li ₂ Sn O ₃	3. 5 5	4 5 5	0. 0 4
LiCoTi _{0.03} O ₂	SnO	3. 5 5	4 8 2	0. 0 6
LiCoTi _{0.08} O ₂	SnO	3. 5 4	4 8 0	0. 0 5
LiCoGe _{0.03} O ₂	SnO ₂	3. 5 4	4 7 5	0. 0 5
LiCoGe _{0.03} O ₂	Li ₂ Sn O ₂	3. 5 5	4 9 0	0. 0 5
LiCoGe _{0.03} O ₂	Li ₂ MgSn ₂ O ₆	3. 5 4	4 8 5	0. 0 6

【0050】実施例2

正極活物質の合成

合成例8. Li₂Mn₄O₉ (あるいはLi_{0.89}Mn_{1.78}O₄) の合成

Li₂CO₃ と MnO₂ をモル比がおよそ1:4となるように混合し、混合物を空气中で400℃で12時間加熱して、Li₂Mn₄O₉ (あるいはLi_{0.89}Mn_{1.78}O₄) の組成をもつ本発明のスピンル型リチウムマンガン酸化物を合成した。あるいは、同様の組成の酸化物は、Li₂CO₃ と MnCO₃ を同様にモル比1:4となるように混合し、混合物を空气中で430℃で5時間焼成することによっても、合成することができた。

合成例9. Li_{0.7}Mn₂O₄ の合成

Li₂CO₃ と MnO₂ をモル比がおよそ0.35:2となるように混合し、混合物を空气中で450℃で12時間加熱して、Li_{0.7}Mn₂O₄ の組成をもつ本発明のスピンル型リチウムマンガン酸化物を合成した。

合成例10. Li₂Mn₅O₁₁ (あるいはLi_{0.73}Mn_{1.82}O₄) の合成

上記の化合物Li₂Mn₄O₉ を λ-MnO₂ とを Li:Mn の原子比がおよそ2:5となるように混合し、空气中で250℃で24時間加熱して、本発明のスピンル型リチウムマンガン酸化物Li₂Mn₅O₁₁を合成した。

合成例11. Li₄Mn₅O₁₂ (あるいはLi_{1.33}Mn_{1.67}O₄) の合成

【0051】Li₂CO₃ と λ-MnO₂ を Li:Mn のモル比がおよそ4:5となるように混合し、混合物を

空气中で430℃で12時間加熱して、Li₄Mn₅O₁₂ (あるいはLi_{1.33}Mn_{1.67}O₄) の組成の本発明のリチウムマンガン酸化物を合成した。

合成例12. Li_{0.5}Mn_{1.88}O₄ (あるいはLi₂Mn_{7.5}O₁₆) の合成

上記のLi₄Mn₅O₁₂とEMDとをモル比でおよそ1:10の割合で混合し、空气中で400℃で40時間加熱して、Li_{0.5}Mn_{1.88}O₄ の組成の本発明のリチウムマンガン酸化物を合成した。あるいは、EMDの代わりにCMDを用いてLi₄Mn₅O₁₂とEMDのモル比が1:10となるように混合し、400℃で24時間焼成することによっても化合物Li_{0.5}Mn_{1.88}O₄ が得られた。

合成例13. Li_{0.46}Mn_{1.89}O₄ (あるいはLi₄Mn_{16.5}O₃₅) の合成

上記のLi₄Mn₅O₁₂とλ-MnO₂とをモル比でおよそ1:12の割合で混合し、空气中で400℃で12時間加熱して、Li_{0.46}Mn_{1.89}O₄ の組成の本発明のリチウムマンガン酸化物を合成した。ちなみに、以上のように合成したMn酸化物は、構造をLi₂O (MnO₂)_x で表示したとき、xの値が、2~9の範囲に相当する。

【0052】電極合剤、コイン電池の作製と充放電試験
実施例1にしたがって、正極ペレット(活物質重量として16.4mg)及び負極ペレット(活物質重量として85mg)を作成した。集電体に80μm厚のSUS316のネットを用い、これをコイン電池用の正負極缶にそれぞれ溶接した。電解質として1mol/l Li

21

PF6 を含むエチレンカーボネートとジエチレンカーボネートの等容量混合液を 250 μ l 用い、これを微孔性のポリプロピレンシートとポリプロピレン不織布からなるセパレーターに含浸させた。集電体上に正極ペレット、負極活物質前駆体ペレットをセットし、正極と負極の間にセパレーターを挿入して、ドライボックス中でかしめ機を使って正極、負極缶を結合し、コイン型リチウムイオン電池を作製した。このリチウムイオン電池を用*

22

*い、0.75 mA/cm² の定電流密度にて、充放電試験を行なった。試験はすべて充電から開始した。充電のカットオフ電圧を 4.3 V、放電のカットオフ電圧を 2.7 V として充放電サイクル性能を評価した。

【0053】上記の合成例で示した正極活物質と負極活物質前駆体およびこれら合成例に準じて合成した各種活物質、および比較用活物質を下記のように組み合わせてリチウムイオン二次電池を作製した。

	負極活物質前駆体	正極活物質
セル 1 (比較例)	WO ₂	LiMn ₂ O ₄
セル 2 (比較例)	WO ₂	Li _{0.46} Mn _{1.89} O ₄
セル 3 (比較例)	SnO ₂	LiMn ₂ O ₄
セル 4 (比較例)	SnO	LiMn ₂ O ₄
セル 5 (比較例)	Li ₂ SnO ₃	LiMn ₂ O ₄
セル 6 (比較例)	SnSiO ₃	LiMn ₂ O ₄
セル 7 (本発明)	SnO ₂	Li ₂ Mn ₅ O ₁₁

【0054】

セル 8 (本発明)	SnO	Li ₂ Mn ₅ O ₁₁
セル 9 (本発明)	Li ₂ SnO ₃	Li ₂ Mn ₅ O ₁₁
セル 10 (本発明)	SnSiO ₃	Li ₂ Mn ₅ O ₁₁
セル 11 (本発明)	SnO	Li ₂ Mn ₄ O ₉
セル 12 (本発明)	SnO	Li _{0.46} Mn _{1.89} O ₄
セル 13 (本発明)	SnO	Li _{0.5} Mn _{1.88} O ₄
セル 14 (本発明)	SnO	Li _{0.38} Mn _{1.9} O ₄
セル 15 (本発明)	SnSiO ₃	Li ₂ Mn ₄ O ₉
セル 16 (本発明)	SnSiO ₃	Li _{0.46} Mn _{1.89} O ₄
セル 17 (本発明)	SnSiO ₃	Li _{0.5} Mn _{1.88} O ₄
セル 18 (本発明)	SnSiO ₃	Li _{0.38} Mn _{1.9} O ₄
セル 19 (本発明)	Li ₂ SnO ₃	Li _{0.46} Mn _{1.89} O ₄
セル 20 (本発明)	Li ₂ SnO ₃	Li _{0.43} Mn _{1.89} O ₄
セル 21 (本発明)	Li ₂ SnO ₂	Li _{0.5} Mn _{1.88} O ₄
セル 22 (本発明)	GeO ₂	Li ₂ Mn ₅ O ₁₁
セル 23 (本発明)	GeO ₂	Li _{0.46} Mn _{1.89} O ₄

【0055】それぞれの正極／負極の組み合わせによるリチウムイオン二次電池の充放電性能を、電気容量と充放電サイクル性能の点で評価した結果を、表 2 にまとめた。放電容量は 1.8 V で放電を終結させる時点までの

表 2

	第 2 サイクル目の放電容量 (mAh/g)	放電平均電圧 (V)	容量サイクル性能 (回)
セル 1	170	3.15	40
セル 2	180	3.20	50
セル 3	410	3.45	130
セル 4	430	3.45	120
セル 5	420	3.45	125
セル 6	425	3.46	135
セル 7	430	3.50	130
セル 8	450	3.50	122
セル 9	440	3.50	130

負極活物質重量当たりの容量を示す。容量サイクル性は、初期容量が 60% に低下するまでに要した充放電回数を意味する。

【0056】

23

24

セル 10	4 4 5	3. 5 2	1 3 5
セル 11	4 4 5	3. 5 0	1 2 0

【0057】

セル 12	4 5 5	3. 5 0	1 2 0
セル 13	4 5 0	3. 5 0	1 2 0
セル 14	4 6 0	3. 5 0	1 2 0
セル 15	4 4 0	3. 5 2	1 5 0
セル 16	4 5 0	3. 5 2	1 5 5
セル 17	4 4 5	3. 5 3	1 5 0
セル 18	4 5 5	3. 5 2	1 5 5
セル 19	4 3 5	3. 5 0	1 4 5
セル 20	4 4 0	3. 5 0	1 4 5
セル 21	4 5 0	3. 5 0	1 4 0
セル 22	2 5 0	3. 4 0	2 0 0
セル 23	2 7 0	3. 4 0	2 1 0

【0058】表2の結果から、本発明で開示する負極活物質とスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の正極活物質の組み合わせが作るリチウムイオン非水三次電池が、従来の金属酸化物型負極活物質とマンガン系酸化物を用いた比較の電池に対し、電気容量とサイクル性の点で、優れた性能を有することが判明した。本発明の負極活物質は、活物質前駆体である酸化物にリチウムイオンを電気化学的に挿入（インターカレート）することにより得られる。その際、リチウムイオンの挿入は、酸化物の基本構造を変化させるまで（たとえばX線回折パターンが変化するまで）、且つ、挿入後のリチウムイオン含有酸化物の基本構造が充放電中に実質的に変化しない状態になるまで（X線回折パターンが実質的に変化しなく

なるまで）実施される。この基本構造の変化は、ある結晶構造から異なった結晶構造への変化、あるいは結晶構造から非晶質構造への変化を意味する。

【0059】

20 【発明の効果】IV-B、V-B族から選ばれる酸化物を負極活物質とし、コバルトとIV-B、V-B族元素からなる複合酸化物もしくはスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質とし、かつ非水溶液を電解質とするリチウムイオン二次電池を用いることにより、高い放電容量と高い充放電効率が得られ、さらに負極活物質の性質がもたらす高い安全性と良好なサイクル性能が示され、加えて安価なマンガンを用いる場合にはコスト上のメリットを得ることができる。